

Gold (I)- und Gold (III) Verbindungen

Vortrag im Rahmen des Seminars zum organisch-
chemischen Fortgeschrittenen Praktikum
WS 2006/2007

Hannover, den 18.12.2006

Nadine Bluhm

Inhaltsverzeichnis

Gold in der Katalyse	Seite 3
Geschichte der Goldkatalyse	3
Gold (III) Verbindungen in der homogenen Hydrierung	3-4
Gold (III) Verbindungen bei der nucleophilen Addition an p-Systeme	4-6
Gold (I) & (III) Verbindungen bei der nucleophilen Addition an p-Systeme	6-7
Gold (I) Verbindungen bei der nucleophilen Addition an p-Systeme	7-10
Zusammenfassung	10
Verwendete Literatur	10-11

Gold in der Katalyse

Gold spielte lange keine Rolle in der organischen Chemie, weil die Ansichten galten, dass Gold zu teuer sei und zu reaktionsträge.

Es zeigte sich aber, dass dies nur Vorurteile waren, denn es gibt teurere Metalle als Gold.

Gold 624,4 US Dollar/Feinunze

Palladium 328,0 US Dollar/Feinunze

Platin 1108,0 US Dollar/Feinunze

(1 Feinunze = 31.1035 g)

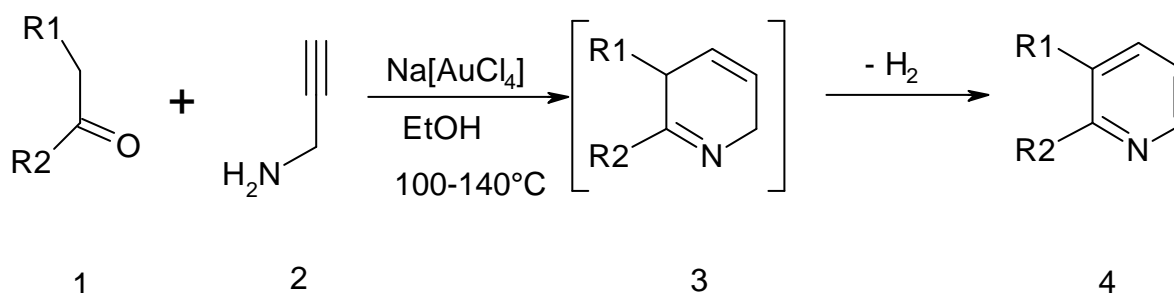
Weiter haben Erfolge in der heterogenen und homogenen Katalyse gezeigt, dass Gold doch nicht "katalytisch tot" ist.

Geschichte der Goldkatalyse

- 1925 erste Erwähnung von Gold als Katalysator (aber noch keine Überlegenheit von Goldkatalysatoren gegenüber anderen Katalysatoren)
- 1973 Bond et al. gelingt es, mithilfe trägerfixierter Goldkatalysatoren zu hydrieren
- um 1983 Haruta et al. und Hutchings et al. benutzen erfolgreich Goldkatalysatoren für die Vinylchlorid-Synthese (heterogene Katalyse)
Ito et al. berichten über asymmetrische Aldolreaktion mit einem Gold (I) Katalysator und enantionmerenreinen Ferrocen-Diphosphan-Liganden (homogene Katalyse)
- um 1990 Teles et al. zeigen, dass kationische Gold (I) Spezies gute Wechselzahlen (turnover numbers TON) und -frequenzen (turnover frequencies TOF) bei der Addition an Alkine haben
- 2000 Hashmi et al. gelingt die nucleophile Addition von Alkinen an Alkene, sowohl bei der intramolekularen Addition von Alkoholen als auch von Arenen
Hashmi et al. berichten über eine Gold katalysierte Isomerisierung von ? -Alkinylfuranen mit einer Enin-Teilstruktur zu Phenolen
Echavarren et al. weisen dafür eine Gold-Carben-Spezies nach

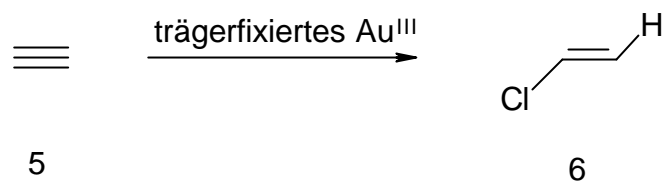
Gold (III) Verbindungen in der homogenen Hydrierung

Arcadi und Mitarbeiter entwickelten die Gold-katalysierte Pyridin-Synthese



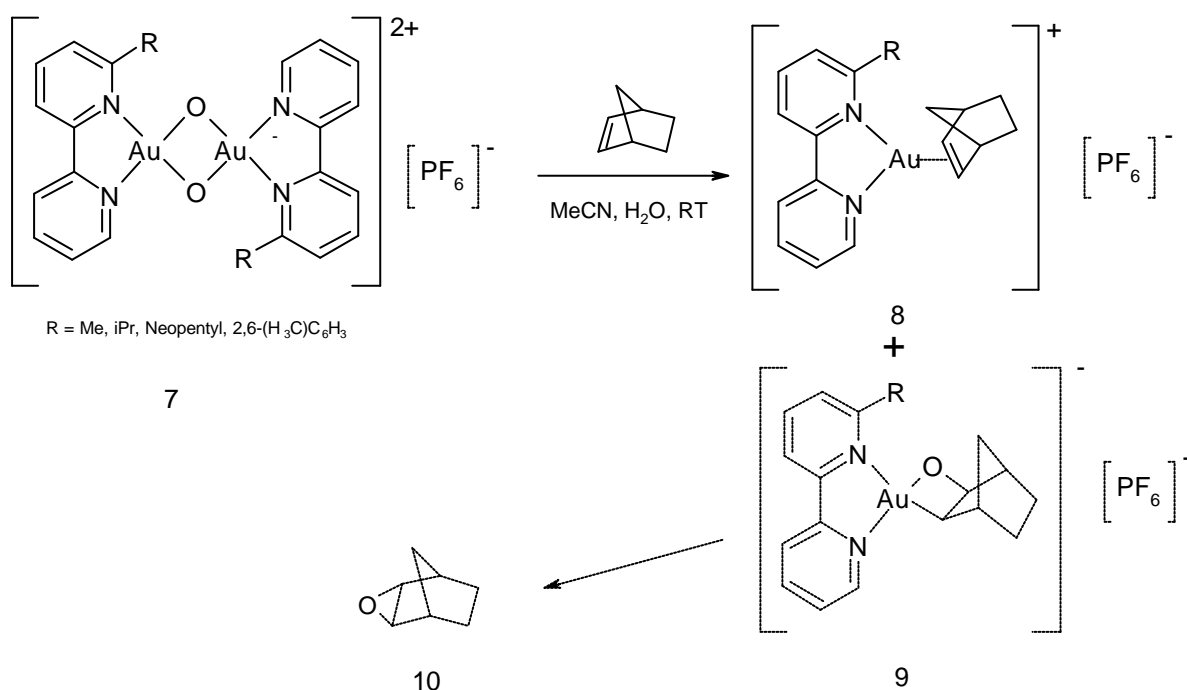
Die letzte Stufe dabei ist, die Dehydrierung der zunächst gebildeten Dihydropyridin-Zwischenstufe (3) zum Pyridinderivat (4). Die Dehydrierung ist über das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität mit der Hydrierung verknüpft (was mit dem freigesetzten H_2 passiert, wurde nicht untersucht). Da zwei Äquivalente des Alkins (2) eingesetzt wurden, ist es möglich, dass eine Transfer-Hydrierung den Wasserstoff direkt auf das nicht umgesetzte Alkin überträgt.

Gold (III) Verbindungen bei der nucleophilen Addition an p-Systeme



Hutchings erkannte 1985, dass die Katalyseeffizienz der Hydrochlorierung von Ethin (5) zu Vinylchlorid (6) mit dem Standardreduktionspotential des trägerfixierten Metallkations korreliert. Dies war dann der Ausgangspunkt für die Verwendung von Gold-Katalysatoren für diese Reaktion. Für diesen sehr wichtigen industriellen Prozess erwies sich Gold (III) als aktivster Katalysator

Reaktionen von Alkenen



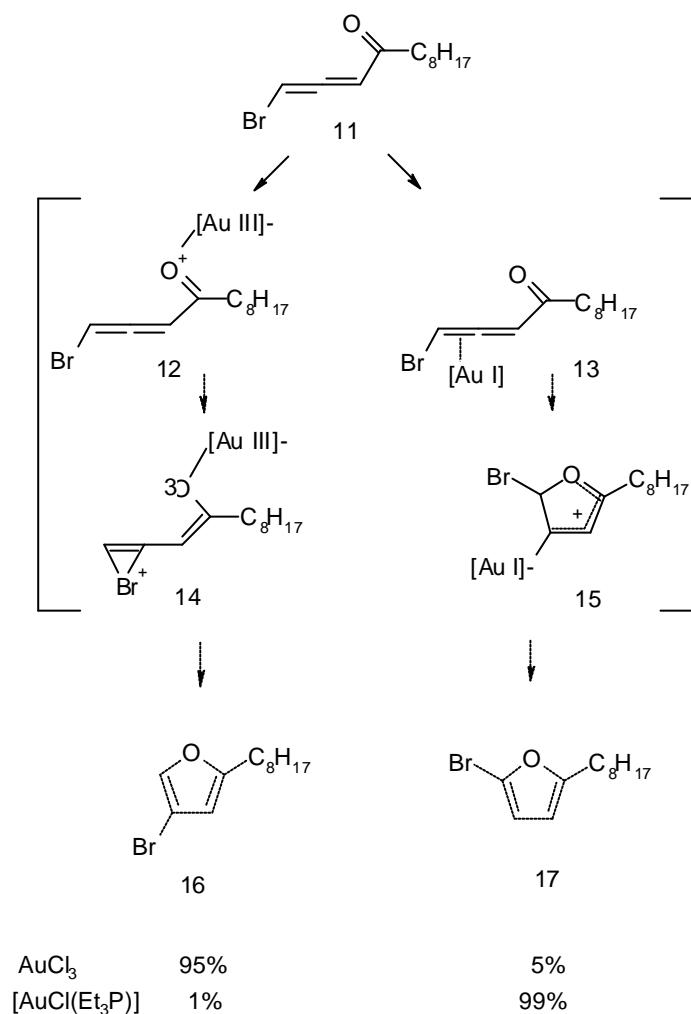
Bei der Reaktion des Bis(μ -oxo)-Gold(III)-Komplexes (7) mit Norbornen, konnten Cinelli et al. das erste und bislang einzige metallorganische Analogon einer Zwischenstufe einer Gold-katalysierten Reaktion isolieren, in diesem Fall der Gold-katalysierten Addition von Wasser an ein Alken.

Das Auroxetan (9) konnte vom Alkenkomplex (8) abgetrennt werden und mittels Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

In einer stöchiometrischen Reaktion liefert es das Epoxid (10).

Über die verwandte Reaktion einer Platin(II)-Verbindung war zuvor berichtet worden, aber dort koordinierte das Sauerstoffatom an zwei Platin-Zentren und es wurde keine Bildung von Oxiranen beobachtet.

konjugierte Nucleophile



Che et al. untersuchten Porphyrinkomplexe zur Cycloisomerisierung von Allenylketonen zu Furanen.

Gevorgyan et al. beobachteten zwei Konstitutionsisomere des Furans (**16**) und (**17**) als sie das Bromallenylketonen (**11**) einsetzten. Je nachdem, welche Oxidationsstufe des Gold-Katalysators sie einsetzten, dominierte eines der Produkte (**16**) und (**17**).

Dies lässt sich durch die höhere Oxophilie des Gold(III) (Zwischenstufe **12** & **14**) bzw. die höhere Carbophilie des Gold(I) (Zwischenstufe **13** und **15**) erklären.

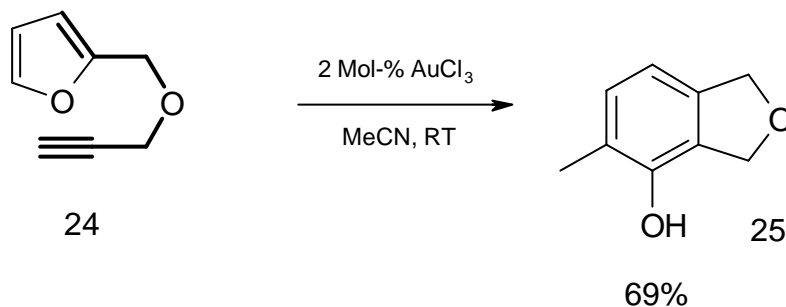
Oxidationsstufe der aktiven Spezies

Oft können auch dieselben Reaktionen von Gold(I) und Gold(III) katalysiert werden. In beiden Fällen könnte der gleiche Katalysator wirken, da aus dem Präkatalysator die aktive Spezies erst in situ gebildet werden könnte.

Ein Wechsel der Oxidationsstufen kann entweder durch die Reduktion von Gold(III) oder durch die Disproportionierung von Gold(I) zu Gold(III) und Gold(0) auftreten. Dadurch kann eine simultane Reaktion von Gold(I) und Gold(III) oft nicht ganz ausgeschlossen werden. Man kann aber, wenn keine typischen Reaktionsschritte wie oxidative Addition oder reductive Eliminierung auftreten, davon ausgehen, dass kein Wechsel der Oxidationsstufe im Katalysezyklus auftritt.

Gold (I) & (III) Verbindungen bei der nucleophilen Addition an p-Systeme

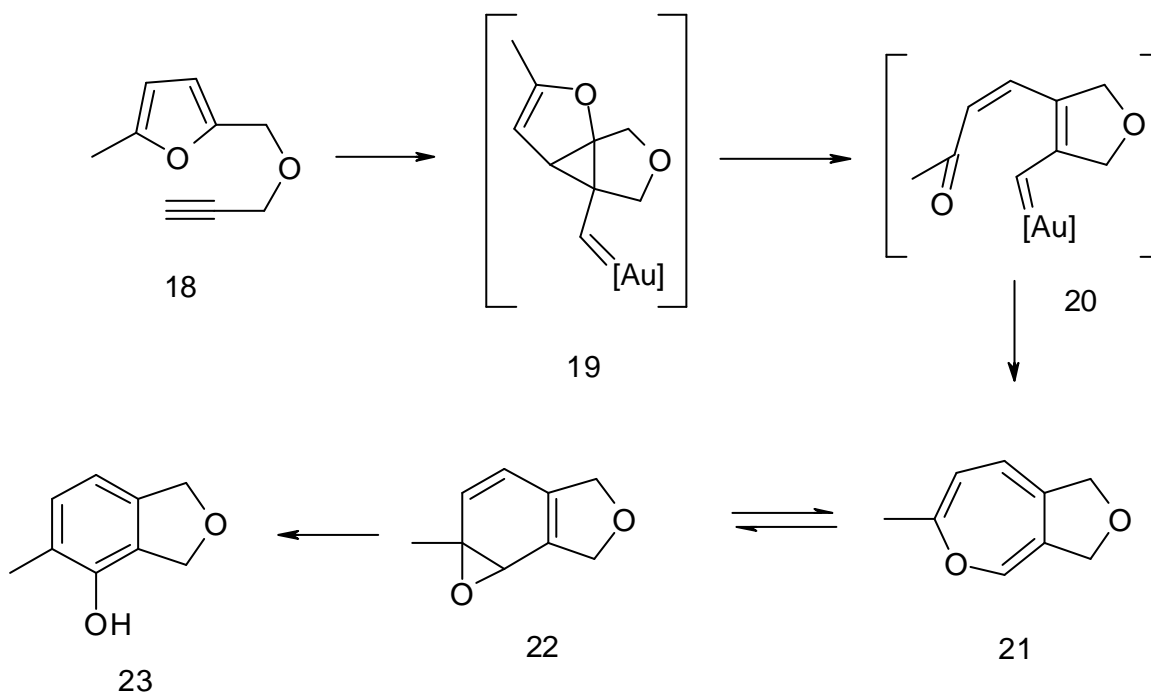
Enin-Cyclisierung



In der Übergangsmetallkatalyse hat die Cyclisierung von Eninen eine lange Geschichte.

Als erstes gelang diese Reaktion mit einem Gold(III)-Katalysator bei der Reaktion von Furan mit einer terminalen Alkin-Einheit wie in (24).

Mit 2 Mol-% AuCl₃ entsteht das hochsubstituierte Phenol (25) (Fettgedruckt ist die 1,6-Enin-Struktur).

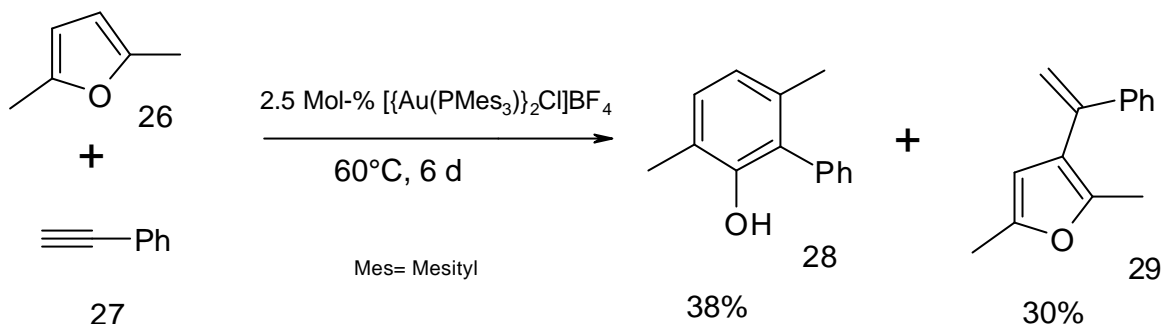


Echavarren et al. führte die gleiche Reaktion mit Platin(II)-Komplexen durch und anhand der dabei aufgetretenen Nebenprodukte und theoretischer Studien, wurde das Konzept der anfänglichen Bildung einer Cyclopropylcarben-Zwischenstufe aufgestellt.

Im Fall eines Furans als Reaktionspartner des Alkins erfolgt eine Ringöffnung (20) und die Vinylcarben-Zwischenstufe setzt sich anschließend mit der Carbonylgruppe zum tautomerem Paar Oxepin und Arenoxid (21) & (22) um.

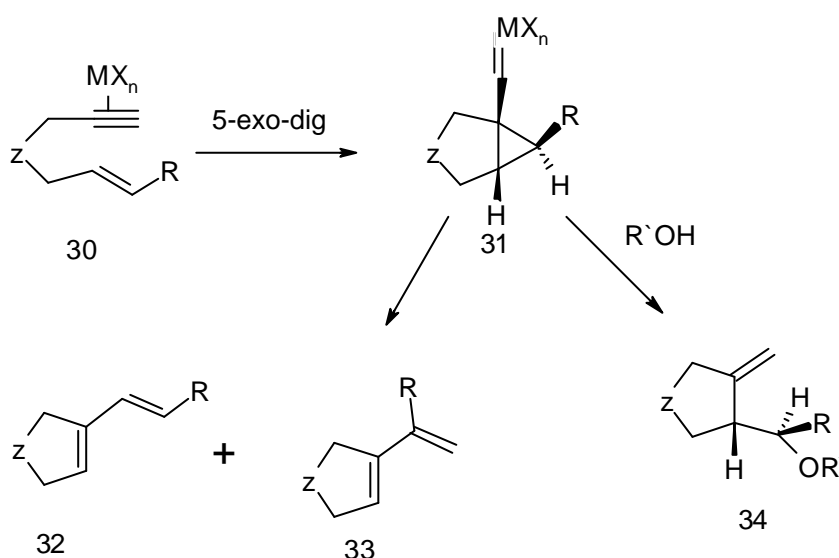
Die Ringöffnung des Arenoxids führt dann zum Phenol (23).

Durch die Nutzung von Gold(I)-Katalysatoren konnte die intermolekulare Initiierung solcher Reaktionen erreicht werden (26-29, wobei 29 das Arylierungsprodukt ist und 28 das erwünschte).



Gold (I) Verbindungen bei der nucleophilen Addition an p-Systeme

Cyclopropanierung von Eninen

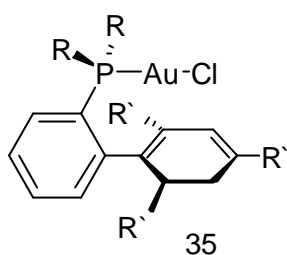


Beim allgemeinen Mechanismus der exo-Cyclisierung von Eninen koordiniert der Metallkatalysator selektiv an das Alkin (30). Dadurch wird das Metall-Carben (31) gebildet, mit dem dann, in Anwesenheit eines Nucleophils (Alkohole oder Wasser) eine Alkoxy- oder Hydroxycyclisierung stattfindet (34).

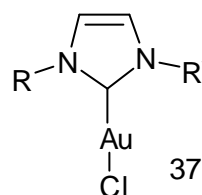
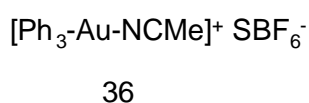
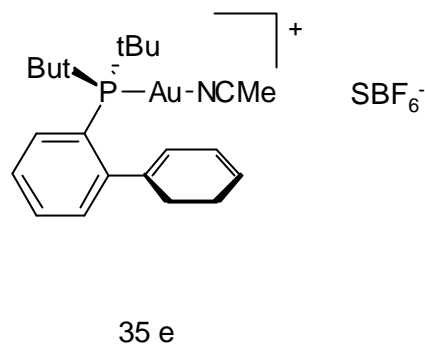
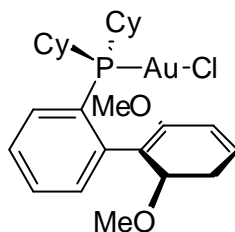
In Abwesenheit eines Nucleophils erfährt das Enin eine Grundgerüstumlagerung durch einfache (32) oder doppelte (33) Spaltung und es entstehen Diene.

Cyclopropanierung von Dieninen

Für die intramolekulare Cyclopropanierung wurden u. a. folgende Gold(I)-Katalysatoren eingesetzt

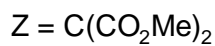
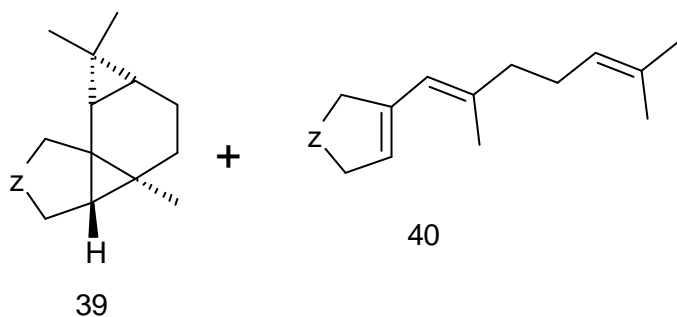
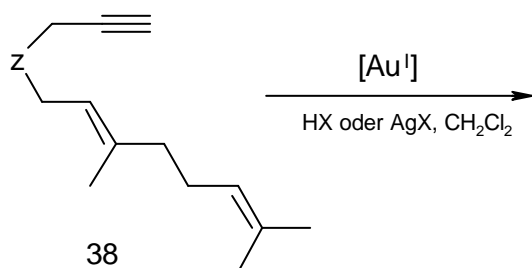


- 35 a R = Cy, R' = H
 35 b R = tBu, R' = H
 35 c R = Cy, R' = iPr



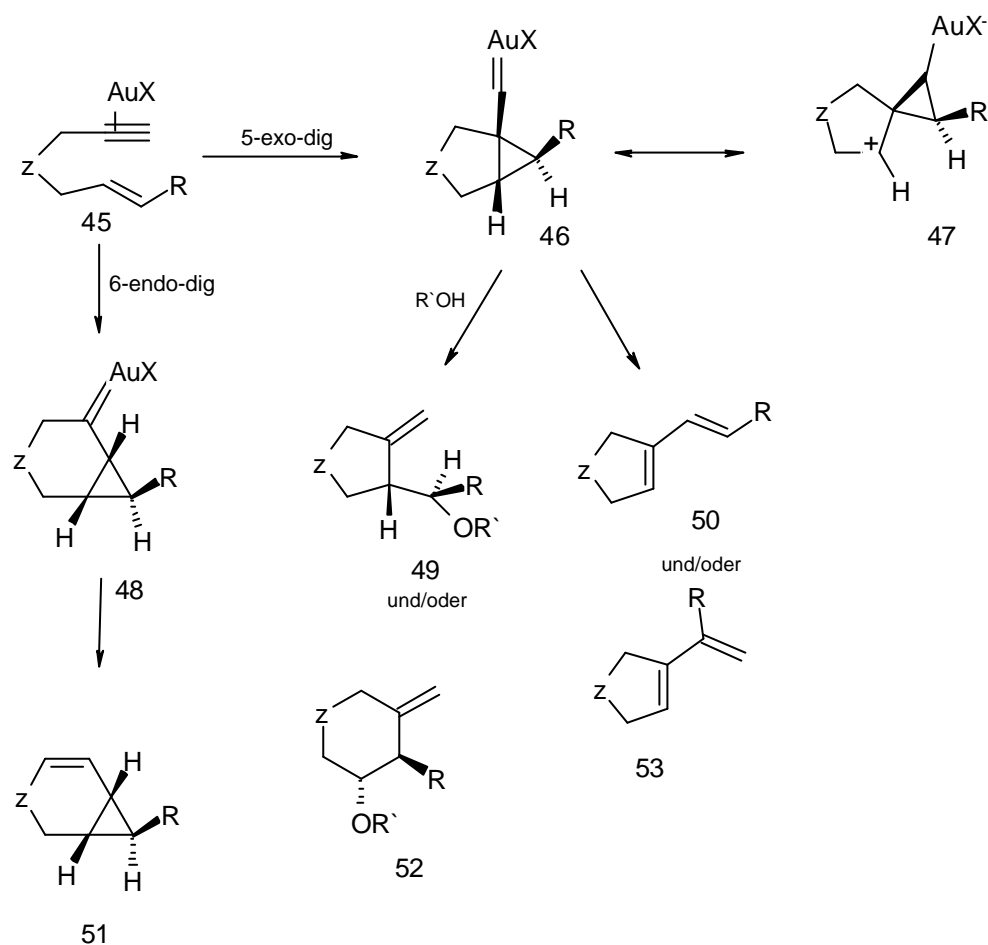
- 32 a R = R' = Mes
 32 b R = Mes, R' = Me
 32 c R = R' = Me

Bei der Reaktion von Dieninen erhält man als Hauptprodukt (39) und bei der Verwendung bestimmter Katalysatoren (siehe Tabelle) auch das Produkt (40).



Eingang	Katalysator	T [°C]	t [h]	Produkt(e) Ausbeute [%]
1	35a	-40	3	39 (78)
2	35c	-40	3	39 (49) + 40 (30)
3	36	23	0,1	39 (98)
4	37a	-40	3	39 (71)
5	37b	-40	3	39 (71)
6	37c	-40	3	39 (79)

Cyclisierungen von Eninen



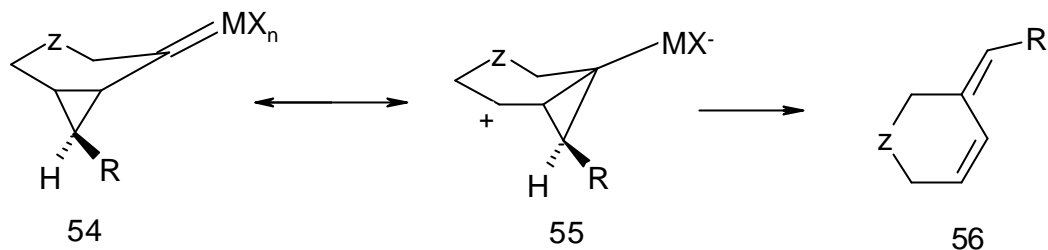
Bei der Cyclisierung von Eninen koordiniert der Gold(I)-Katalysator an das Alkin und man erhält den (η^2 -Alkin)-Metallkomplex (45). Dieser kann entweder (46) durch einen 5-exo-dig-Mechanismus oder (48) durch einen 6-endo-dig-Mechanismus bilden.

Über die Zwischenstufe (46) ergeben sich Grundgerüstumlagerungen und man erhält konjugierte Diene (50 und 53) als Produkte.

Bei Anwesenheit eines Nucleophils (hier R'OH) ergeben sich Produkte der Alkoxy- oder Hydroxycyclisierung (49 und 52).

Für Substrate, bei denen Z = O oder NTs, folgt aus einer β -Hydrideliminierung das Produkt (51).

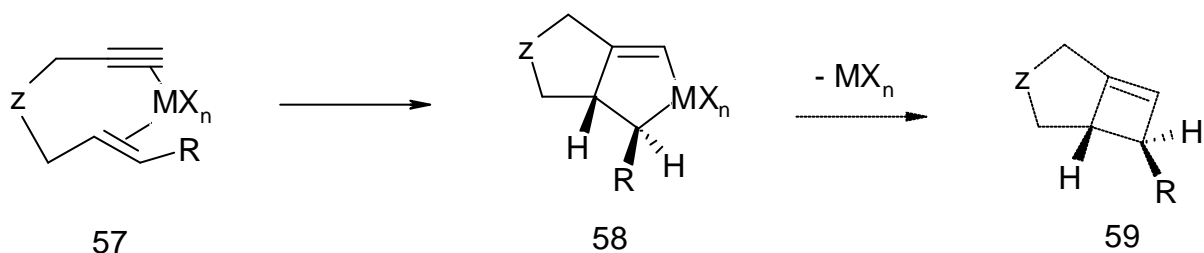
Kationische Gold(I)-Komplexe wie $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+ \text{X}^-$ sind sehr reaktive, selektive Katalysatoren für die Cyclisierung von Eninen. Diese Katalysatoren sind die reaktivsten für Grundgerüstumlagerungen und mit ihrer Hilfe wurde auch die erste 6-endo-dig Grundgerüstumlagerung entdeckt.



Alder-en-Cycloisomerisierungen

Der kationische Gold(I)-Komplex $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+ \text{X}^-$ kann nicht gleichzeitig zu der Alken- und Alkin-Einheit koordinieren (Die Koordination findet nur, wie oben genannt, über die Alkin-Einheit statt).

Dagegen können Platin(II)-Komplexe an die Alken- und Alkin-Einheit gleichzeitig koordinieren (57).



Zusammenfassung

Gold als Katalysatoren bieten vielfältige Einsatzmöglichkeiten in der Katalyse und ermöglichen milde und effiziente Reaktionsbedingungen. Das heißt, die Reaktionen können bei Raumtemperaturen oder auch darunter durchgeführt werden, es treten keine langen Reaktionszeiten auf und es werden hohe Ausbeuten erhalten.

Auf diesem Gebiet wird zurzeit viel geforscht, was sich anhand steigender Publikationszahlen, besonders in den letzten Jahren, zeigt.

Ein Einsatz der neuartigen Gold-Katalyse in der Industrie ist in naher Zukunft zu erwarten.

Verwendete Literatur

- [1] Review: Antonio E. Echavarren, Christina Nevado: Chem. soc. rev., 2004, 33, 431 – 436
- [2] A. Stephen K. Hashmi, Graham J. Hutching: Gold – Katalyse. Angewandte Chemie, 2006, 118, 8064 – 8105
- [3] C. Nieto-Oberhuber, S. Lopez, M. Paz Munoz, E. Jimenez-Nunez, E. Bunuel, D. J. Cardenas, A. M. Echavarren: Gold (I) – Catalyzed Intramolecular Cyclopropanation of Dienynes. Chem., Eur. J. 2006, 12, 1694 – 1702
- [4] C. Ferrer, A. M. Echavarren: Gold-Catalyzed Intramolecular Reaction of Indoles with Alkynes: Facile Formation of Eight-Membered Rings and an Unexpected Allenylation. Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 1105 – 1109
- [5] C. Nieto-Oberhuber, S. Lopez, A. M. Echavarren: Intramolecular [4+2] Cycloaddition of 1,3-Enynes or Arylalkynes with Alkenes with Highly Reactive Cationic Phosphine Au (I) Complexes. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 6178 – 6179
- [6] C. Nieto-Oberhuber, S. Lopez, M. Paz Munoz, D. J. Cardenas, E. Bunuel, C. Nevado, A. M. Echavarren: Divergent Mechanisms for the Skeletal Rearrangement and [2+2] Cycloaddition of Enynes Catalyzed by Gold. Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 6146 – 6148
- [7] A. Stephen K. Hashmi: Goldrausch in der Katalyse: neue „Claims“. Angew. Chem. 2005, 117, 7150 – 7154
- [8] E. Kurpejovic: Gold-katalysierte organische Reaktionen – ein neuer Syntheseweg zu hochsubstituierten Phenolderivaten. Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, 2005
- [9] C. Nieto-Oberhuber, M. Paz Munoz, E. Bunuel, C. Nevado, D. J. Cardenas, A. M. Echavarren, Cationic Gold (I) Complexes: Highly Alkynophilic Catalysts for the *exo*- and *endo*- Cyclization of Enynes. Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2402 – 2406
- [10] C. Nevado, D. J. Cardenas, A. M. Echavarren: Reaction of Enol Ethers with Alkynes Catalyzed by Transition Metals: 5-*exo*-dig versus 6-*endo*-dig Cyclopropyl Platinum or Gold Carbene Complexes. Chem. Eur. J. 2003, 9, 2627 – 2635
- [11] S. Patai, Z. Rappoport: The chemistry of organic derivatives of gold and silver. John Wiley & Sons, 1999